

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-323224

(43)Date of publication of application : 12.11.1992

(51)Int.Cl.

C08J 3/16  
// C08J 3/03  
C08L 25:00

(21)Application number : 03-092412

(71)Applicant : FUJI DAVISON CHEM LTD

(22)Date of filing : 23.04.1991

(72)Inventor : YAMAGOSHI TOMIO

FUJISAKI MINORU

ITO MUTSUHIRO

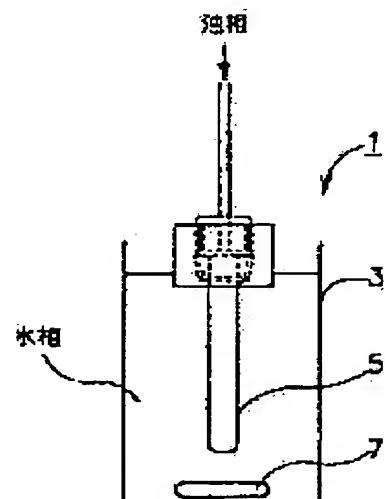
YAMAZAKI MURAHITO

## (54) PRODUCTION OF MONODISPERSE ORGANIC POLYMER BEADS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide in an industrially advantageous manner the title fine polymer beads sharp in granular size distribution.

CONSTITUTION: A water-insoluble organic solvent with an organic polymer dissolved therein is forced, through a membrane with fine pores, into an aqueous phase into an oil-in-water-type emulsion followed by distilling the organic solvent off, thus depositing the objective fine polymer beads with uniform granular size in the aqueous phase.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-323224

(43)公開日 平成4年(1992)11月12日

|                           |      |         |     |        |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 府内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| C 08 J 3/16               |      | 9268-4F |     |        |
| // C 08 J 3/03            |      | 9268-4F |     |        |
| C 08 L 25:00              |      |         |     |        |

## 審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-92412      | (71)出願人 | 000237112<br>富士デバイソン化学株式会社<br>愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地        |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)4月23日 | (72)発明者 | 山腰 富雄<br>宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3<br>富士デバイソン化学株式会社テクニカルセンター内 |
|          |                 | (72)発明者 | 藤崎 稔<br>宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3<br>富士デバイソン化学株式会社テクニカルセンター内  |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 足立 勉  |
|          |                 |         | 最終頁に続く  |

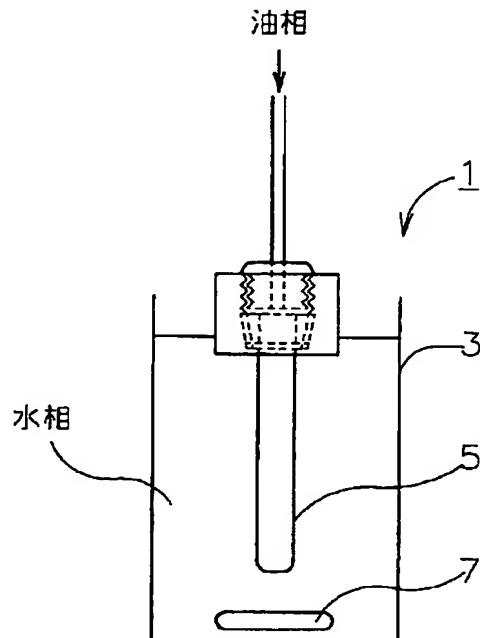
(54)【発明の名称】 単分散有機ポリマービーズの製造法

## (57)【要約】

【目的】 粒度分布がシャープで微細な有機ポリマービーズを工業的に製造する。

【構成】 有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒を細孔膜を通して水相中に圧入で水中油型エマルションを形成された後、有機溶媒を留去する。

【効果】 水相中に均一粒径の微細なポリマービーズが析出する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒を、コントロールされた細孔径を有する細孔膜を通して水相中に圧入することにより水中油型エマルションを形成させ、次いで、前記有機溶媒を留去することにより有機ポリマーを析出させることを特徴とする単分散有機ポリマービーズの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、単分散有機ポリマービーズの製造法に関するもので、詳しくは、均一な粒度分布を有する微細な有機ポリマービーズを工業的有利に製造するための方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 微細な有機ポリマービーズは、例えば、化粧品、クリームなどの充填剤として利用価値があるが、通常の懸濁重合においては、微細なビーズ状ポリマーを製造することは難しく、また、得られるポリマーの粒度分布も広く、均一な粒子径のものを得ることはできなかった。

【0003】 一方、重合後の有機ポリマーを水不溶性の有機溶媒に溶かし、これを水中でエマルション化した後、このエマルション中の有機溶媒を留去して有機ポリマーを析出させる方法が考えられる。この方法によれば、水中油型エマルションが形成されるため、微細なビーズ状ポリマーが得られるものの、しかしながら、従来からの一般的なエマルション調製法である機械的攪拌法、超音波乳化法などにより水中油型エマルションを調製した場合には、回収される有機ポリマーの粒度分布が広くなり、そのため、回収後の有機ポリマーを湿式又は乾式での分級処理が必要となる。

【0004】 なお、近年、細孔膜を利用して一方の有機溶媒を他方の水油中に圧入することにより、均一なエマルションを調製する方法も提案されている。【①セラミックス、21、408(1986)、②SPG研究論文集P48(1989)】が、有機ポリマーに応用することについては全く示唆されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑み、粒度分布がシャープで分級処理の必要のない微細な有機ポリマービーズの工業的有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、有機ポリマーを溶かした有機溶媒を特定の細孔膜を利用してエマルション化することにより、均一液滴を有する水中油型エマルションが形成され、これを処理することにより粒度分布がシャープな有機ポリマービーズが回収されることを見い出した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は、有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒をコントロールされた細孔径を有する細孔膜を通して水相中に圧入することにより、水中油型エマルションを形成させ、次いで、前記有機溶媒を留去することにより有機ポリマーを析出させることを特徴とする単分散有機ポリマービーズの製造法に存する。

【0008】 以下、本発明の内容について詳細に説明する。本発明において対象となる有機ポリマーとしては、通常、ポリスチレン、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、酢酸ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリスルホネートなどの熱可塑性合成樹脂が挙げられ、更に、塩素化天然ゴム又はセルロース誘導体なども挙げられる。

【0009】 一方、水不溶性有機媒体としては、上記の有機ポリマーを溶解でき、しかも、常圧における沸点が20 100℃未満、好ましくは90℃未満のものであり、その具体例としては、四塩化炭素、塩化メチレン、二塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、メチルエチルエーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、シクロヘキサン等の環状飽和炭化水素、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられ、特に、ハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0010】 本発明では上述の有機溶媒中に有機ポリマーを溶解させるが、その際の濃度は対象とする有機ポリマーの種類によっても異なるものの、通常、0.01~20重量%、好ましくは0.1~7重量%である。この濃度が高くなると回収されるポリマービーズ粒子径が大きくなる傾向にあり、該濃度を変化させることにより、回収するポリマービーズの粒子径をコントロールすることができる。なお、有機ポリマー溶解に当っては、必要に応じて有機溶媒を加熱するのが望ましい。

【0011】 有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒は細孔膜を通して水相中に圧入し、水相中で微細な有機溶媒の液滴を生成させ水中油型のエマルションを形成させる。ここで用いる水相としては、生成するエマルションの安定化を図るために、通常、分散安定剤としての界面活性剤を含有したものが好ましい。この界面活性剤の種類は使用する有機ポリマー及び有機溶媒により異なり、各々、単分散性の良好なものを選定する必要があるが、例えば、ラウリル硫酸ナトリウムのような高級アルキル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルベンゼンスルホン酸系ポリオキシエチレン系等のノニオン系又はアニオン系界面活性剤が挙げられる。これら界面活性剤の水相中での濃度は、

通常、0.05～5重量%、好ましくは0.2～1重量%である。なお、有機溶媒に対する水相の使用量は処理方式により異なるが、通常、有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒に対して、0.5容量倍以上、好ましくは1～50容量倍である。水相の量があまり少ないとエマルジョン化が良好にできず、逆に、あまり多いと後で有機溶媒を留去する際に多量の熱エネルギーを必要とする。

【0012】本発明で使用する細孔膜としては、膜表面全体に均一な細孔を有し、内部から圧力をかけることにより媒体が細孔を通過し得る膜であり、この膜は有機溶媒及び水に対して不溶であり、しかも、内部に圧力をかけた場合にその形状を維持する強度を有することが必要である。このような細孔膜としては、通常、無機質の細孔膜が挙げられ、なかでも特に、シラスピーラスガラスが代表的である。このシラスピーラスガラス（略称、SPG）の場合、その細孔径としては、通常、0.3～3μm、好ましくは0.5～2μmである。この細孔径が小さい方が粒子径の小さなエマルジョンを形成させることができる。シラスピーラスガラスとしては、市販品を用いればよく、通常、パイプ形状のものを用いるのが好ましい。SPGの膜厚としては、直径10mmの場合には、0.3～1.5mm、好ましくは0.5～1.1mm、直径3mmの場合には、0.3～1.0mm、好ましくは0.5～0.7mmが適当である。

【0013】細孔膜を利用してエマルジョンを形成させる方法としては、通常、水相中にシラスピーラスガラス製のパイプを浸漬し、水相内を緩やかに攪拌しつつ、一方、前記パイプ内に有機ポリマーを溶解した水不溶性有機溶媒を圧入することにより実施することができる。すなわち、この操作により、水不溶性有機溶媒がシラスピーラスガラス膜の細孔を通過し細かな液滴となって水相中に分散され、エマルジョンが形成されるのである。この操作は回分式でも、連続法でも実施可能である。また、この際の処理温度は室温で差し支えないが、必要により加温してもよい。

【0014】この操作によって微細で均一な水中油型エマルジョンを得ることができると、本発明においては、次いで、このエマルジョンを加熱処理して水不溶性有機溶媒を留去することにより有機ポリマーを水相中に析出させる必要がある。要するに、水の沸点よりも低沸点の有機溶媒を使用しているため、この加熱処理により有機溶媒が優先的に留去されるので、油相の液滴中で溶解度のなくなった有機ポリマーが微細なポリマービーズとなって水相中に析出することとなるのである。

【0015】有機溶媒の留去は常法に従って、頂部にコンデンサーを備えた加熱容器を用いて実施される。なお、この操作は通常、常圧下で実施されるが、必要に応じて減圧下で実施してもよい。有機溶媒を留去した後の

水相中には微細なポリマービーズが折出しているので、次いで、これを分離し本発明の有機ポリマービーズを回収することができる。

#### 【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り以下の実施例の記述に限定されるものではない。

#### 実施例1

図1に示す乳化装置1のビーカー3に、界面活性剤として、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を0.5重量%添加したイオン交換水250mlを水相として仕込み、一方、このビーカー3中に均一に細孔径がコントロールされた細孔膜である、平均細孔径1.1μmのシラスピーラスガラス製パイプ（径3mm、長さ50mm、厚さ0.5mm）5を浸漬させ、水相中をマグネットスターラー7で攪拌しながら、室温下、前記シラスピーラスガラス製パイプ5の内部にポリスチレン3重量%を溶解した塩化メチレン溶液を定量ポンプ（図示せず）により圧入することにより、水相側に塩化メチレン溶液を微細液滴とし押し出し水中油型エマルジョンを形成させた。この際の水相と油相との体積比は10：1であった。

【0017】次いで、得られたエマルジョンを上部にコンデンサーを備えた加熱容器において50℃で1時間加熱することにより塩化メチレンを除去し、ポリスチレンビーズを得た。この粒子の平均粒子径は、表1の通りであり、単分散の球状粒が得られた。

#### 実施例2

実施例1と同様の方法において、シラスピーラスガラス製パイプの平均細孔径を5.5μmとした場合の結果を表1に示す。なお、このポリスチレンビーズの粒度分布を参考のため図2に示す。

#### 実施例3

実施例2と同様の方法において、ポリスチレン濃度を5重量%とした場合の結果を表1に示す。なお、このポリスチレンビーズの粒度分布を参考のため図3に示す。

#### 実施例4

実施例2と同様の方法において、ポリスチレン濃度を7重量%とした場合の結果を表1に示す。

#### 比較例1

比較として、ポリスチレン濃度5重量%の塩化メチレン溶液を、ホモミキサー5000rpmで回転させている水の中に滴下し、30分攪拌乳化させた後、実施例1と同様に50℃で加熱し、ポリスチレンビーズを回収した。得られたビーズは、大きな粒子から小さな粒子まで存在し、粒度分布は図4に示す如くブロードなものになった。

#### 【0018】

#### 【表1】

5

6

|    | エマルジョンの状態 | 回収ポリスチレンビーズ             |             |
|----|-----------|-------------------------|-------------|
|    |           | 平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) | 粒度分布        |
| 実1 | 均一で良好     | 1.8                     | 非常に<br>シャープ |
| 実2 | "         | 7.7                     | "           |
| 実3 | "         | 8.3                     | "           |
| 実4 | "         | 10.8                    | "           |
| 比1 | 不均一       | 4.1                     | プロード        |

## 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な操作で、微細で均一粒径を有する有機ポリマービーズを得ることができる。従って、本発明の場合、分級処理などの操作が不要で、しかも、規格外の無駄な有機ポリマーが生成せず、極めて歩留の高い方法である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたエマルジョン発生装置を示す概略図である。

20 【図2】実施例2により得られたポリスチレンビーズの粒度分布を示すグラフである。

【図3】実施例3により得られたポリスチレンビーズの粒度分布を示すグラフである。

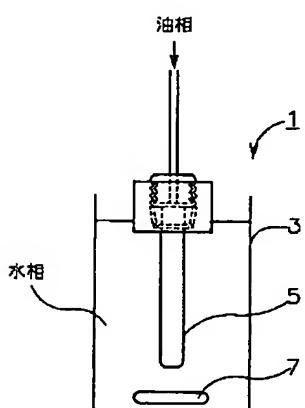
【図4】比較例により得られた同様の粒度分布を示すグラフである。

## 【符号の説明】

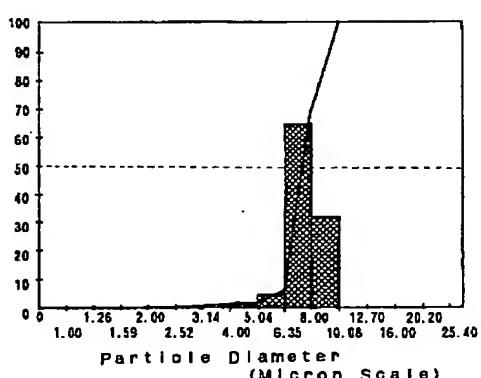
1 乳化装置

5 シラスピーラスガラス製パイプ

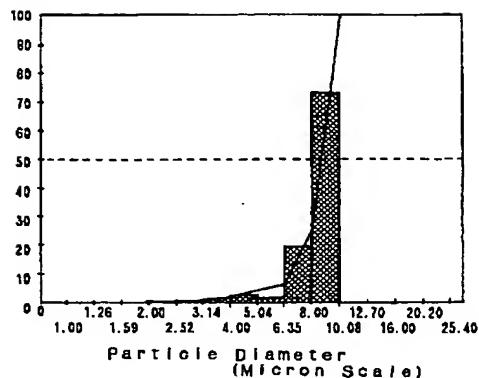
【図1】



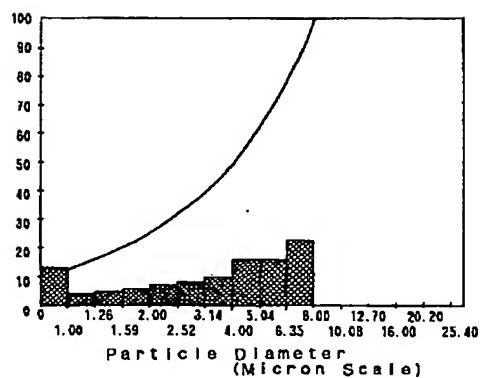
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 隆弘

宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3  
富士デヴィソン化学株式会社テクニカル  
センター内

(72)発明者 山崎 群仁

宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3  
富士デヴィソン化学株式会社テクニカル  
センター内